

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 368 137 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **05.01.94**

(51) Int. Cl.⁵: **C11D 3/12, C11D 3/37,
B01J 20/18**

(21) Anmeldenummer: **89120266.5**

(22) Anmeldetag: **02.11.89**

Verbunden mit 89912426.7/0442923
(europäische
Anmeldenummer/Veröffentlichungsnummer)
durch Entscheidung vom 18.11.91.

Die Akte enthält technische Angaben, die nach
dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden
und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(54) **Verfahren zur Herstellung zeolithhaltiger Granulate hoher Dichte.**

(30) Priorität: **10.11.88 DE 3838086**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.05.90 Patentblatt 90/20

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
05.01.94 Patentblatt 94/01

(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 243 908
DE-A- 2 736 903
DE-A- 3 316 513**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

D-40191 Düsseldorf(DE)

(72) Erfinder: **Jacobs, Jochen, Dr.
Am Acker 20
D-5600 Wuppertal(DE)**

Erfinder: **Jahnke, Ulrich, Dr.
Robert-Koch-Strasse 5
D-4019 Monheim(DE)**

Erfinder: **Carduck, Franz-Josef, Dr.
Landstrasse 18
D-5657 Haan(DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Herstellungsverfahren für zeolithhaltige Granulate mit ausgeprägtem Adsorptionsvermögen für flüssige bis wachsartige Wirkstoffe. Die Granulate zeichnen sich durch eine hohe Dichte, d. h. ein Schüttgewicht zwischen 750 und 1 000 g/l (Gramm pro Liter) aus und eignen sich zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmittel.

Aus der EP-A-243 908 sind Granulate bekannt, die als Wasserenthärtungsmittel eingesetzt werden und die feinkristallinen Zeolith, Natriumsalze polymerer oder copolymerer Carbonsäuren sowie Natriumcitrat und Natriumcarbonat enthalten. Dabei wurden die Granulate durch das Versprühen einer wäßrigen Lösung des (co-)polymeren Salzes auf eine homogenisierte Mischung aus Zeolith, Citrat und Carbonat erhalten. Durch Sprühtrocknung von wäßrigen Aufschlämmungen hergestellte, feinpulvrige Zeolithe und Salze von (co-)polymeren Carbonsäuren enthaltende Granulate sind aus der DE-A-33 16 513 bekannt. Sie weisen ein Schüttgewicht von lediglich 560 - 610 g/l auf. Eine Lehre des Inhalts, daß derartige Granulate als Trägermaterial für flüssige bis wachsartige Waschmittelbestandteile brauchbar sind, ist diesem Dokument nicht zu entnehmen. Granulate, die Zeolithe, Salze (co-)polymerer Carbonsäuren und zusätzlich geringe Mengen an Alkalimetallsilikaten enthalten und als Trägermaterial für flüssige Waschmittelbestandteile, insbesondere Nonionics dienen, sind in der DE-A-34 44 960 beschrieben. Das Schüttgewicht dieser durch Sprühtrocknung hergestellten Granulate beträgt maximal 700 g/l und liegt vorzugsweise zwischen 500 und 650 g/l. Dokument EP-A-149 264 lehrt, daß man für den gleichen Zweck handelsübliche sprühgetrocknete Zeolithe bzw. deren Gemische mit anorganischen Salzen, wie Natriumsulfat, verwenden kann. Das Schüttgewicht dieser Sprühprodukte liegt im Bereich von 400 - 600 g/l. Aus EP-A-21 267 sind Agglomerate mit einem Gehalt an Zeolithen und Alkalisilikaten bekannt, die ein Schüttgewicht von 300 - 700 g/l aufweisen. Zu ihrer Herstellung wird ein trockenes Vorgemisch aus Zeolith und Alkalimetallsilikat (Mischungsverhältnis 1 : 1 bis 1 : 8) in einem Granulator mit Wasser besprüht und agglomeriert, worauf das überschüssige Wasser bis auf einen Restanteil von weniger als 5 Gew.-% durch Trocknung entfernt wird. Die Granulate eignen sich ebenfalls zum Adsorbieren flüssiger Waschmittelbestandteile, insbesondere von Nonionics. Nachteilig ist vor allem ihr hoher Gehalt an stark alkalisch reagierenden Alkalisilikaten, die ihren Einsatz in neutral bis schwach alkalisch reagierenden, für empfindliche Textilien geeigneten Waschmitteln stark einschränkt und überdies den Anteil des Ionenaustausch-fähigen Zeoliths vermindert. Außerdem lassen sich nach den Lehren dieses Dokumentes keine Schüttgewichte von über 700 g/l erzielen.

Durch die vorliegende Erfindung werden die aufgezeigten Nachteile beseitigt und die Herstellung von Granulaten mit hohem Schüttgewicht und hohem Anteil an ionenaustauschenden Bestandteilen ermöglicht.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten mit einem Gehalt an feinkristallinem Zeolith, Natrium- oder Kaliumsalzen polymerer bzw. copolymerer Carbonsäuren und Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man (a) in einer ersten Mischstufe eine homogene, pulvrige Mischung aus Zeolith und dem Salz der (co-)polymeren Carbonsäure herstellt, dieses Gemisch (b) in einer zweiten Misch- und Granulationsstufe agglomeriert und (c) das erhaltene Agglomerat bis zum Erreichen eines gut rieselfähigen Granulates mit einem Schüttgewicht von 750 - 1 000 g/l nachtrocknet.

Die Granulate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, enthalten im allgemeinen (bezogen auf wasserfreie Substanz) 60 - 80 Gew.-% Zeolith, 2 - 15 Gew.-% eines Natriumsalzes (co-)polymerer Carbonsäuren und 15 - 25 Gew.-% Wasser einschließlich des an den Zeolith gebundenen Wassers. Als wasserfreier Zeolith wird in diesem Falle ein bei Glühtemperatur entwässerter Na-Zeolith verstanden. Granulate mit einem Gehalt an 62 - 75 Gew.-%, insbesondere 65 - 70 Gew.-% an Zeolith (wasserfrei gerechnet) und 4 - 12 Gew.-%, insbesondere 5 - 10 Gew.-% Na-Salz (co-)polymerer Carbonsäuren (Wassergehalt: Differenz bis 100 Gew.-%) sind bevorzugt.

Zwecks Herstellung der Granulate geht man zweckmäßigerweise von sprühgetrocknetem, feinpulvrigem Zeolith aus, der im allgemeinen einen Wassergehalt von 17 - 25 Gew.-%, vorzugsweise 19 - 22 Gew.-% aufweist. Dieses Wasser schließt Konstitutionswasser und anhaftende Feuchtigkeit ein. 70 - 95 Gew.-teile, vorzugsweise 75 - 93 Gew.-teile und insbesondere 80 - 90 Gew.-teile dieses wasserhaltigen Zeoliths werden in einer Mischvorrichtung mit 2 - 12 Gew.-teilen, vorzugsweise 4 - 10 Gew.-teilen und insbesondere 5 - 8 Gew.-teilen des Natriumsalzes der polymeren bzw. copolymeren Carbonsäure zu einem homogenen Pulvergemisch vereinigt. Zwecks Agglomeration werden unter ständigem weiteren Mischen 15 - 25 Gew.-teile, vorzugsweise 18 - 23 Gew.-teile Wasser zugemischt. Vorzugsweise wird das Wasser mittels Düsen auf das in Bewegung gehaltene Pulvergemisch aufgesprüht und dieses bis zur Ausbildung körniger Agglomerate mechanisch weiterbearbeitet.

Das noch feuchte aber bereits rieselfähige Agglomerat wird anschließend getrocknet, beispielsweise mit heißer strömender Luft bzw. mit heißen Verbrennungsgasen, wobei die Trocknung so weit geführt wird, bis das in der Granulationsstufe zugesetzte Wasser bis auf einen Anteil von weniger als 5 Gew.-teilen,

vorzugsweise weniger als 3 Gew.-teilen entfernt ist. Zusätzlich können bei der Trocknung noch weitere Wasseranteile, die ursprünglich mit dem Zeolith bzw. einem nicht wasserfrei eingesetzten (co-)polymeren Salz eingebracht wurden, entfernt werden. Derartige "überdrocknete" Granulate können anwendungstechnische Vorteile aufweisen, beispielsweise beim Zusatz zu Waschmitteln, die feuchtigkeitsempfindliche Wirkstoffe enthalten. Vorzugsweise sollte jedoch die Entwässerung des Zeoliths nicht unter einen Wassergehalt von 18 Gew.-% getrieben werden, um eine Aktivitätsverminderung zu vermeiden. Zweckmäßigerweise liegt der Wassergehalt der Granulate in einem Bereich, bei dem das Wasserbindungsvermögen des Zeoliths weitgehend abgesättigt ist, d. h. bei dem der Zeolith einen Wassergehalt von insgesamt 19 - 22 Gew.-% (einschließlich Konstitutionswasser) besitzt.

Geeignete Zeolithe sind solche vom Zeolith A-Typ. Brauchbar sind ferner Gemische aus Zeolith NaA und NaX, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30 %, insbesondere unter 20 % liegt. Geeignete Zeolithe weisen keine Teilchen mit einer Größe über 30 µm auf und bestehen zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 µm. Ihre mittlere Teilchengröße (Volumenverteilung, Meßmethode: Coulter Counter) beträgt 1 bis 10 µm. Ihr Calciumbindungsvermögen, das nach den Angaben der DE-A-24 12 837 bestimmt und auf wasserfreie Substanz bezogen wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g.

Beispiele für die in den Granulaten enthaltenen homopolymeren und/oder copolymeren Carbonsäuren, vorliegend als wasserlösliche Salze, von denen die Natriumsalze bevorzugt werden, sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polymaleinsäure, Copolymere der Acrylsäure mit Methacrylsäure oder Maleinsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether bzw. Vinylethylether, ferner mit Vinylestern, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acrylamid, Methacrylamid sowie mit Ethylen, Propylen oder Styrol. In solchen copolymeren Säuren, in denen eine der Komponenten keine Säurefunktion aufweist, beträgt deren Anteil im Interesse einer ausreichenden Wasserlöslichkeit nicht mehr als 50 Molprozent, vorzugsweise weniger als 30 molprozent. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551 B1 näher charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 45 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und 55 bis 15 Gew.-% Maleinsäure anwesend sind. Das Molekulargewicht der homo- bzw. copolymeren Polycarboxylate beträgt im allgemeinen 2 000 bis 150 000, vorzugsweise 5 000 bis 100 000.

Handelsübliche Salze (co-)polymerer Carbonsäuren in pulveriger Form enthalten vielfach Feuchtigkeitsanteile von 5 - 15 Gew.-%. Dieser Wasseranteil wird in die Berechnung der Wasserbilanz eingebracht, bzw. die in die Granuliertstufe eingebrachte Wassermenge kann um diesen Anteil reduziert werden. Rechnerisch ist der Anteil der Salze bei der Herstellung der Mittel bzw. bei der Zusammensetzung der fertigen Granulate auf wasserfreies Salz zu beziehen.

Die Granulierung kann in üblichen Misch- und Granuliertvorrichtungen diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignet sind z. B. Granuliertvorrichtungen, die aus einem horizontal angeordneten oder gegen die Horizontale geneigten, zylindrischen Behältern bestehen, in deren Längsachse eine mit Mischwerkzeugen und Förderschaukeln ausgerüstete Welle rotiert. Die Zuführung des Wassers kann durch in der Wandung oder an der hohlen Welle angebrachte Sprühdüsen erfolgen. Sofern kontinuierlich gearbeitet wird, können zwei hintereinander geschaltete Mischer verwendet werden, wobei im ersten Mischer die Herstellung des trocknen Vorgemisches und im zweiten Mischer die Granulierung unter Wasserzusatz erfolgt. Ein kontinuierliches Arbeiten ist auch in einem Mischer möglich, wobei in einer ersten Mischstrecke die Pulverströme vereinigt und homogenisiert werden und das Gemisch nach dem Weitertransport in einer nachfolgenden Mischstrecke mit Wasser behandelt und agglomeriert wird. Das Nachtrocknen kann durch Einleiten heißer Gase in einer dritten Mischstrecke z. B. einer Wirbelschicht, oder auch nach dem Austragen der Granulate aus dem Mischer beispielsweise in einer Rüttelstrecke, einem Freifalltrockner oder auch in dünner Schicht auf einem Transportband erfolgen. Abschließend werden Grob- und Feinanteile abgesiebt. Die Grobanteile werden gemahlen und dem Produkt zugemischt, Feinanteile bzw. Staub in die Granulation zurückgeführt.

Die Granulate weisen ein Schüttgewicht von 750 - 1 000 g/l, meist ein solches von 800 - 950 g/l auf. Auf Grund ihrer dichten Packung und ihres geringen Porenvolumens ist ihr Aufnahmevermögen für flüssige bzw. pastenförmige Waschmittelbestandteile, insbesondere Nonionics, gegenüber spezifisch leichteren Trägerkörnern etwas vermindert, beträgt jedoch immer noch 15 bis maximal 20 Gew.-% ohne nennenswerte Beeinträchtigung der Rieselfähigkeit. Dieses angesichts der hohen Packungsdichte immer noch überraschende hohe Adsorptionsvermögen reicht für die üblichen Anwendungsgebiete, insbesondere für einen Einsatz als Mischungskomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln, vollkommen aus.

Überraschend ist ferner, daß die Granulate ungeachtet ihrer hohen Packungsdichte und ihres hohen Gehaltes an wasserunlöslichen Bestandteilen in kaltem Wasser schnell und vollständig zerfallen und in den

Einspülvorrichtungen von Waschautomaten keine Rückstände hinterlassen, d. h. sie besitzen ein sehr gutes Einspülvermögen. Diese vorteilhafte Eigenschaft macht sich auch nach dem Imprägnieren mit Nonionics sowie im Gemisch mit anderen pulverförmigen Waschmittelkomponenten bemerkbar.

Die Granulate können mit beliebigen flüssigen oder pastenförmigen bzw. fettartigen Waschmittelbestandteilen imprägniert werden, die auf anderen Wegen nicht oder nur unter Wirkungsverlust in übliche pulverförmige bzw. granulare Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden können. Hierzu zählen Schauminhibitoren, insbesondere Paraffinkohlenwasserstoffe, Silikone, Silikonharze und von langkettigen Fettsäuren abgeleitete Bis-acyl-alkylendiamine sowie deren Gemische. Weitere adsorbierbare Wirkstoffe sind Fettsäurealkylolamide und kationische Weichmacher, wie langkettige Fettreste aufweisende quartäre Ammoniumsalze, ferner fettlösende Lösungsmittel, wie Terpene. Bevorzugt werden die Granulate als Trägerkörner für nichtionische Tenside eingesetzt. Dies ist ein weiterer Aspekt der Erfindung.

Geeignete nichtionische Tenside sind Alkoxylierungsprodukte mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im hydrophoben Rest und 3 bis 20 Glykolethergruppen. Hierzu zählen Ethoxylierungsprodukte von Alkoholen, vicinalen Diolen, Aminen, Thioalkoholen, Fettsäureamiden und Fettsäuren. Weiterhin sind Alkylphenolpolyglykolether mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und 3 bis 10 Ethylenglykolethergruppen brauchbar. Ebenso kommen auch Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, die unter der Bezeichnung Pluronic handelsüblich sind, in Betracht. Weiterhin können Alkylglycoside bzw. Alkylpolyglykoside sowie deren Gemische mit den genannten Ethoxylierungsprodukten verwendet werden.

Bevorzugte Nonionics, die an dem Granulat adsorbiert sein können und mit diesem zusammen als rieselfähiges Gemisch vorliegen, leiten sich von Alkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen ab, die gesättigt oder olefinisch ungesättigt, linear oder in 2-Stellung methylverzweigt (Oxo-Rest) sein können. Ihre Umsetzungsprodukte mit Ethylenoxid (EO) bzw. Propylenoxid (PO) sind wasserlösliche bzw. in Wasser dispergierbare Gemische von Verbindungen mit unterschiedlichem Alkoxyierungsgrad, wobei die im folgenden angegebene Anzahl der EO- bzw. PO-Gruppen einem statistischen Mittelwert entspricht.

Beispiele für bevorzugte ethoxylierte Fettalkohole sind C_{12-18} -Cocosalkohole mit 3 bis 12 EO, C_{16-18} -Talgalkohol mit 4 bis 16 EO, Oleylalkohol mit 4 bis 12 EO sowie aus anderen nativen Fettalkoholgemischen erhältliche Ethoxylierungsprodukte entsprechender Ketten- und EO-Verteilung. Aus der Reihe der ethoxylierten Oxoalkohole sind beispielsweise solche der Zusammensetzung $C_{12-15} + 5$ bis 10 EO und $C_{14-15} + 6$ bis 12 EO geeignet. Durch eine erhöhte Waschkraft sowohl gegenüber fettartigen und mineralischen Anschmutzungen zeichnen sich Gemische aus niedrig und hoch ethoxylierten Alkoholen aus, beispielsweise solche aus Talgalkohol + 3 bis 6 EO und Talgalkohol + 12 bis 16 EO oder C_{13-15} -Oxoalkohol + 5 EO und C_{12-14} -Oxoalkohol + 8 bis 12 EO. Weiterhin sind auch Ethoxylate geeignet, die EO-Gruppen und PO-Gruppen enthalten, z. B. C_{12-18} -Alkohole der Formel $R-(PO)_a-(EO)_b$ bzw. $R-(EO)_b-(PO)_c$, worin a Zahlen von 1 bis 3, b solche von 5 bis 20 und c solche von 1 bis 10 (b größer als c) bedeuten.

Das Aufbringen der flüssigen, ggf. erwärmten Zusatzstoffe, insbesondere Nonionics auf das Granulat kann durch Zumischen, vorzugsweise Aufsprühen erfolgen, wobei das Trägermaterial zweckmäßigerweise durch geeignete Mischvorrichtungen in Bewegung gehalten wird. Eine weitere Nachbehandlung des körnigen Adsorbates ist nicht erforderlich. Allerdings kann ein mehrstündiges Ruhenlassen des Produktes bei hohen Gehalten an aufgebrachtem flüssigen Material zweckmäßig sein, da dessen Diffusion in das Korninnere einige Zeit in Anspruch nimmt. Die Behandlung der Granulate mit den flüssigen Zusatzstoffen führt zu einem weiteren Anstieg des Schüttgewichtes, das bis auf Werte von über 1 000 g/l ansteigen kann.

Nach dem Aufbringen des flüssigen Zusatzstoffes können die Körner gegebenenfalls noch mit feinteiligen Pulvern bestäubt bzw. oberflächlich beschichtet werden. Hierdurch kann die bei hohen, 15 % übersteigenden Gehalten an Nonionics die Rieselfähigkeit verbessert und das Schüttgewicht geringfügig erhöht werden. Geeignete Puderungsmittel weisen eine Korngröße von 0,001 bis höchstens 0,1 mm, vorzugsweise von weniger als 0,05 mm auf und können in Anteilen von 0,03 bis 3, vorzugsweise 0,05 mm bis 2 Gew.-%, bezogen auf das mit Zusatzstoff beladene Adsorptionsmittel, angewendet werden. In Frage kommen z. B. feinpulvrige Zeolithe, Kieselsäureaerogel (Aerosil[®]), farblose oder farbige Pigmente, wie Titandioxid. Im allgemeinen ist eine solche Nachbehandlung jedoch überflüssig, zumal durch sie die Lösungseigenschaften nicht verbessert werden.

Die Waschmitteladditive können mit dem körnigen bzw. pulverförmigen Waschmittel, beispielsweise einem Turmsprühpulver sowie dessen Gemischen mit weiteren Pulverkomponenten, wie Persalze, Enzymgranulate, Bleichaktivatoren bzw. Entschäumer enthaltenden Granulaten, in bekannter Weise vereinigt und vermischt werden. Das hohe Schüttgewicht und das günstige Einspülverhalten der erfindungsgemäßen Additive überträgt sich auf diese komplexen Gemische. In der Praxis enthalten die zusammengemischten Waschmittel im allgemeinen 10 bis 40 Gew.-% des erfindungsgemäßen Additivs.

Die erfindungsgemäßen Granulate weisen einen anderen Kornaufbau auf als solche, die nach konventionellen Granulativverfahren hergestellt werden. Dies läßt sich auch durch elektronenmikroskopische Aufnahmen nachweisen. Wird, wie bei konventionellen Granulativverfahren üblich, der pulverförmige Zeolith im Mischer vorgelegt und eine Lösung des (co-)polymeren Salzes aufgesprüht, so entstehen Granulate, die sich äußerlich nicht von den erfindungsgemäßen Produkten unterscheiden, außer das ihr Schüttgewicht deutlich verringert ist. Die mit dem Rasterelektronenmikroskop erhaltenen Abbildungen zeigen Schnitte durch zwei verschiedene Granulatkörner im Vergrößerungsmaßstab 1 : 2 500 (Abb. 1 und 2) bzw. 1 : 5 000 (Abb. 3 und 4). Beide Körner weisen die identische qualitative und quantitative Zusammensetzung entsprechend den Angaben des Beispiels 1 auf. Die Abbildungen 1 und 3 zeigen ein Korn, bei dessen Herstellung der sprühgetrocknete Zeolith im Mischer mit einer 25 Gew.-%igen wäßrigen Lösung des copolymeren Salzes besprüht, granuliert und anschließend getrocknet wurde. Die Abbildungen 2 und 4 zeigen den Kornaufbau des nach den Angaben des Beispiels 1 hergestellten Produktes. Die Anordnung der kubischen Zeolithteilchen in Abbildung 1 und 3 ist völlig regellos. Große Poren wechseln mit stark verklebten, unregelmäßig aufgebauten Aggregaten. In Abbildung 2 und 4 sind die Zeolithwürfel wesentlich dichter und gleichförmiger gepackt. Einzelne Partien erinnern an einen Aufbau vergleichbar einem Straßenpflaster bzw. einem Mauerwerk. Auch die Porengröße ist deutlich verringert.

Beispiel 1

Die Granulierung erfolgte in einem Mischgranulator, bestehend aus einem horizontal angeordneten zylindrischen Mischer mit einer in der Mittelachse rotierenden, mit Mischorganen bestückten Drehwelle (Bauart Lödige) mit einem Fassungsvermögen von 130 Litern und einer daran angeschlossenen, mit einer Drehzahl von 1200 bis 1500 Upm betriebenen Messermühle. In dem Mischgranulator wurden 69,5 Gew.-teile eines synthetischen, feinkristallinen, sprühgetrockneten Zeoliths vom Typ NaA, enthaltend 20 Gew.-% gebundenes Wasser, mit 8,8 Gew.-teilen pulverförmigem Natriumsalz eines Acrylsäure-maleinsäure-copolymer (Feuchtigkeitsgehalt 8 Gew.-%) zu einem homogenen Pulvergemisch vermischt. Das Copolymer (Sokalan^(R) CP5 der Firma BASF, Ludwigshafen) wies ein Molekulargewicht von ca. 70 000 auf. Nach dem Mischen, das ca. 20 sec in Anspruch nahm, wurden mittels Düsen 21,7 Gew.-teile Wasser im Verlauf von 90 sec eingesprüht und das Gemisch unter ständigem Mischen noch weitere 3 Minuten granuliert. Das den Mischer verlassende Granulat wurde in einer Wirbelschicht mit heißen, strömenden Trockengasen getrocknet. Das Endprodukt wies die folgende Zusammensetzung auf:

72,9 Gew.-% Zeolith (wasserfrei gerechnet)
9,3 Gew.-% Polymersalz (wasserfrei gerechnet)
17,8 Gew.-% Wasser

Das Wasser war praktisch vollständig an dem Zeolith gebunden, woraus sich ein Wassergehalt des Zeoliths von 19,7 Gew.-% errechnet. Nach Absieben von ca. 15 % Grobkorn ergab eine Siebanalyse die folgende Kornverteilung (angegeben ist die auf den Sieben verbleibende Menge in Gew.-%):

m	1,6	0,8	0,4	0,2	0,1	unter 0,1
Gew.-%	20	29	23	14	8	6

Das Schüttgewicht des Granulates betrug 900 g/l.

Das Granulat wurde in einem Sprühmischer mit einem auf 40 °C erwärmten, flüssigen, nichtionischen Tensid besprüht, bestehend aus einem mit 5 Mol EO umgesetzten Gemisch von Cocos- und Talgalkohol im Verhältnis 1 : 4. Nach einer Standzeit von 1 Stunde wiesen die Adsorbate die folgenden Schüttgewichte auf:

Beispiel	Gew.-% Nonionic	g/l Schüttgewicht
1a	2	960
1b	6,5	995
1c	12,3	1 060

Die mit dem nichtionischen Tensid behandelten Granulate waren gut rieselfähig und wiesen ein einwandfreies Einspülvermögen auf und zwar sowohl als unverschnittenes Pulver wie auch vermischt mit einem pulverförmigen Haushaltsmittel im Verhältnis 1 : 4.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Granulaten mit einem Gehalt an feinkristallinem Zeolith, Natrium- oder Kaliumsalzen polymerer bzw. copolymerer Carbonsäuren und Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man (a) in einer ersten Mischstufe eine homogene, pulverige Mischung aus Zeolith und dem Salz der (co-)polymeren Carbonsäure herstellt, dieses Gemisch (b) in einer zweiten Misch- und Granulationsstufe agglomert und (c) das erhaltene Agglomerat bis zum Erreichen eines gut rieselfähigen Granulates mit einem Schüttgewicht von 750 - 1 000 g/l nachtrocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Granulat herstellt, das (auf wasserfreie Substanz bezogen) 60 - 80 Gew.-% Zeolith, 2 - 15 Gew.-% des Natriumsalzes der (co-)polymeren Carbonsäure und 14 - 25 Gew.-% Wasser einschließlich des an Zeolith gebundenen Wassers enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Granulat herstellt, das (auf wasserfreie Substanz bezogen) 62 - 75 Gew.-%, insbesondere 65 - 70 Gew.-% Zeolith und 4 - 12 Gew.-%, insbesondere 5 - 10 Gew.-% Natrium Salz (co-)polymerer Carbonsäuren enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 sowie einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 70 - 95 Gew.-teile eines sprühgetrockneten, feinpulvrigen Zeoliths, der 15 - 25, vorzugsweise 18 - 22 Gew.-% gebundenes Wasser einschließlich Konstitutionswasser enthält, mit 3 - 12 Gew.-teilen eines Natriumsalzes (co-)polymerer Säuren, homogen miteinander vermischt, diese Mischung unter Zusatz von 15 - 25 Gew.-teilen Wasser agglomert und durch anschließende Trocknung das in der Granulationsstufe (b) zugeführte Wasser durch Trocknung auf einen Anteil von weniger als 5 Gew.-teilen, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-teilen entfernt.
5. Nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 erhältliches Granulat, imprägniert mit bis zu 20 Gew.-% (bezogen auf Adsorbat) mindestens eines flüssigen, pastenförmigen oder fettartigen Waschmittelbestandteils.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Imprägnierungsmittel aus nichtionischen Tensiden besteht.
7. Verwendung eines Mittels, erhältlich gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, oder eines Mittels gemäß dem Anspruch 5 oder 6 als Pulverkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Claims

1. A process for the production of granules containing finely crystalline zeolite, sodium or potassium salts of polymeric or copolymeric carboxylic acids and water, characterized in that (a) a homogeneous, powder-form mixture of zeolite and the salt of the (co)polymeric carboxylic acid is prepared in a first mixing step, (b) the mixture thus prepared is agglomerated in a second mixing and granulation step and (c) the agglomerate obtained is dried until free-flowing granules having an apparent density of 750 to 1,000 g/l are obtained.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the granules produced contain (based on anhydrous substance) 60 to 80% by weight zeolite, 2 to 15% by weight of the sodium salt of the (co)polymeric carboxylic acid and 14 to 25% by weight water, including the water bound to zeolite.
3. A process as claimed in claim 1, characterized in that the granules produced contain (based on anhydrous substance) 62 to 75% by weight and more especially 65 to 70% by weight zeolite and 4 to 12% by weight and more especially 5 to 10% by weight sodium salt of (co)polymeric carboxylic acids.
4. A process as claimed in claim 1 and claim 2 or 3, characterized in that 70 to 95 parts by weight of a spray-dried, finely powdered zeolite containing 15 to 25% by weight and preferably 18 to 22% by weight bound water, including water of constitution, and 3 to 12 parts by weight of a sodium salt of (co)polymeric acids are homogeneously mixed, the resulting mixture is agglomerated in the presence of 15 to 25 parts by weight water and the water introduced in the granulation step (b) is removed by

subsequent drying to a residual content of less than 5 parts by weight and preferably less than 3 parts by weight.

- 5 5. Granules obtainable by the process claimed in one or more of claims 1 to 4 impregnated with up to 20% by weight (based on adsorbate) of at least one liquid, paste-form or fatty detergent ingredient.
6. Granules as claimed in claim 5, characterized in that the impregnating agent consists of nonionic surfactants.
- 10 7. The use of the granules obtainable by the process claimed in one or more of claims 1 to 4 or the granules claimed in claim 5 or 6 as a powder component in detergents and cleaning preparations.

Revendications

- 15 1. Procédé d'obtention de granulés ayant une teneur en zéolite finement cristallisée, en sels de sodium ou de potassium d'acides carboxyliques polymères ou copolymères et en eau, caractérisé en ce que
 - a) on prépare dans une première étape de mélange un mélange homogène, pulvérulent de zéolite et du sel de l'acide carboxylique (co)polymère,
 - b) on agglomère ce mélange dans une deuxième étape de mélange et de granulation,
 - 20 c) et on sèche finalement l'agglomérat obtenu jusqu'à obtention d'un granulé bien apte à l'écoulement ayant une densité apparente de 750 à 1 000 g/l.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on produit un granulé qui renferme (rapporté à la substance anhydre) 60 à 80 % en poids de zéolite, 2 à 15 % en poids de sel de sodium de l'acide carboxylique (co)polymère et 14 à 25 % en poids d'eau y compris l'eau liée à la zéolite.
- 25 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on produit un granulé qui renferme (rapporté à la substance anhydre) 62 à 75 % en poids - en particulier de 65 à 70 % en poids - de zéolite et 4 à 12 % en poids - en particulier 5 à 10 % en poids - de sel de sodium d'acides carboxyliques (co)-polymères.
- 30 4. Procédé selon la revendication 1, ainsi que selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que l'on mélange ensemble jusqu'à homogénéité 70 à 95 parties en poids d'une zéolite finement pulvérulente, séchée par atomisation, qui contient de 15 à 25 de préférence de 18 à 22 % en poids d'eau liée y compris l'eau de constitution, avec 3 à 12 parties en poids d'un sel de sodium d'acides (co)polymères, en ce que l'on agglomère ce mélange tout en ajoutant 15 à 25 parties en poids d'eau et que l'on élimine par séchage consécutif, l'eau amenée au stade b) de granulation par séchage sur une quantité de moins de 5 parties en poids - de préférence moins de 3 parties en poids.
- 35 5. Granulé obtenu selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, imprégné avec jusqu'à 20 % en poids (rapporté au produit adsorbé) d'au moins un constituant de composition de lavage liquide, pâteuse ou du type gras.
- 40 6. Agent selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent d'imprégnation est constitué d'agents tensio-actifs non ioniques.
- 45 7. Utilisation d'une composition obtenue conformément à une ou plusieurs des revendications 1 à 4 ou d'une composition conformément à la revendication 5 ou 6 comme composant pulvérulent dans les compositions de lavage et de nettoyage.

50

55

Abbildung 1 (übliches Mischgranulat)

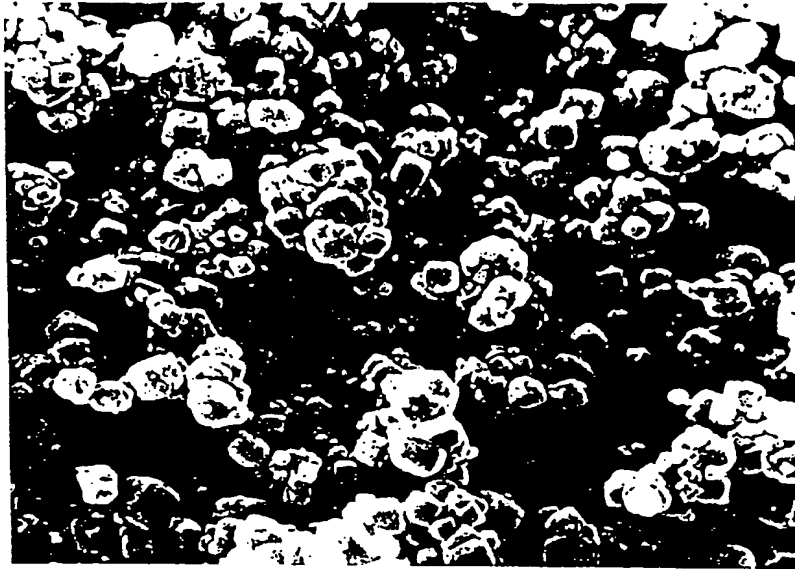


Abbildung 2 (erfindungsgemäßes Granulat)

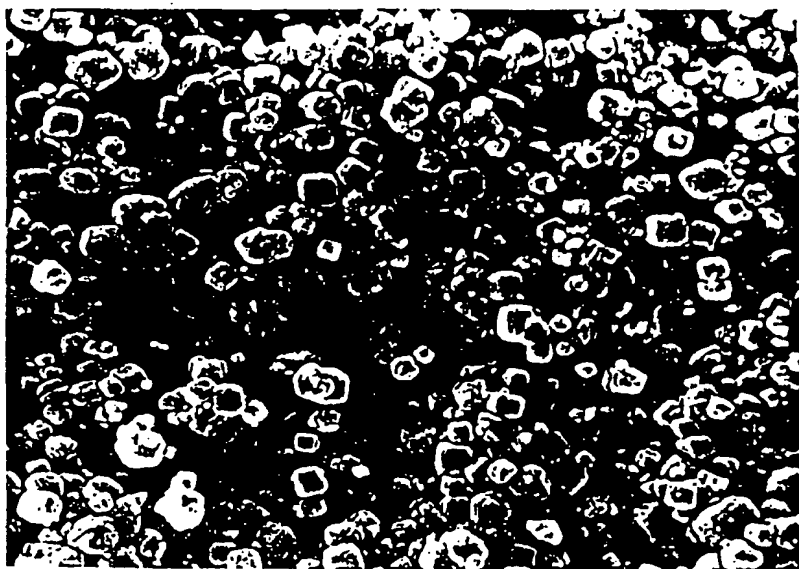


Abbildung 3 (übliches Mischgranulat)

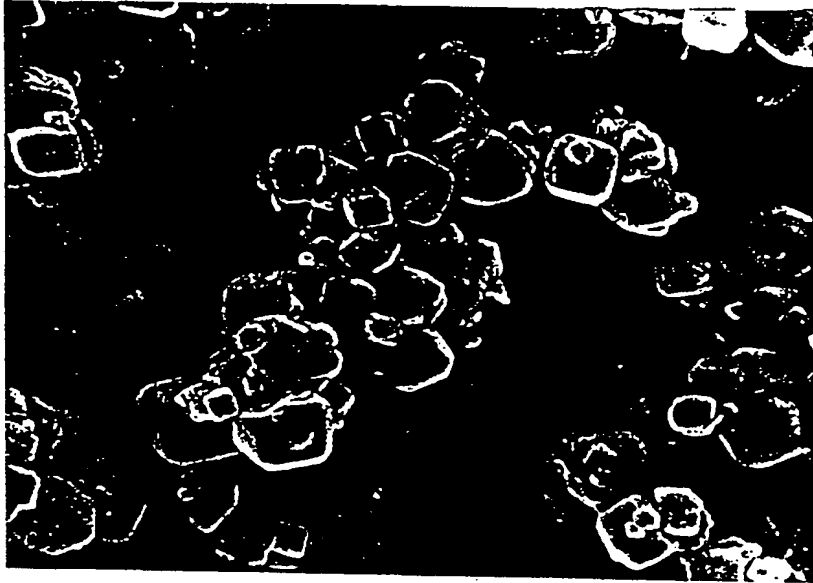


Abbildung 4 (erfindungsgemäßes Granulat)

